

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-075717

(43)Date of publication of application : 15.03.2002

---

(51)Int.Cl.

H01F 1/053  
G22C 38/00

---

(21)Application number : 2001-175316

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 11.06.2001

(72)Inventor : YAMAMOTO KENJI  
TADAMI KORO  
MINOWA TAKEHISA

---

(30)Priority

Priority number : 2000176595 Priority date : 13.06.2000 Priority country : JP

---

(54) R-Fe-B RARE EARTH PERMANENT MAGNET MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an R-Fe-B rare earth permanent magnet material, in which abnormal grains are grown less, even if an alloy is decreased in oxygen content by separating out ZrB compound, NbB compound, or HfB compound finely and uniformly in a magnet, so as to markedly expand its range of optimal sintering temperature.

SOLUTION: An RFeB magnet alloy is composed of 87.5 to 97.5 vol.% Fe<sub>14</sub>R<sub>2</sub>B<sub>1</sub> phase (wherein, R denotes at least a kind of rare earth element) and 0.1 to 3 vol.% rare earth or rare earth and oxide of transition metal. A compound selected out of a ZrB compound composed of Zr and B, an NbB compound composed of Nb and B, or an HfB compound composed of Hf and B as main components is contained in the metallic structure of the above alloy, and the compound grains are smaller than 5 µm in average grain diameter and dispersed in the alloy at a maximum interval of 50 µm or smaller.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

25.07.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

# BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-75717

(P2002-75717A)

(43) 公開日 平成14年3月15日 (2002.3.)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	7-711-1* (参考)
H 0 1 F 1/053		C 2 2 C 38/00	3 0 3 D 5 E 0 4 0
C 2 2 C 38/00	3 0 3	H 0 1 F 1/04	H

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 17)

(21) 出願番号 特願2001-175316 (P2001-175316)

(22) 出願日 平成13年6月11日 (2001. 6. 11)

(31) 優先権主張番号 特願2000-176595 (P2000-176595)

(32) 優先日 平成12年6月13日 (2000. 6. 13)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 山本 健治

福井県武生市北府2丁目1番5号 信

学工業株式会社磁性材料研究所内

(72) 発明者 多々見 貴明

福井県武生市北府2丁目1番5号 信

学工業株式会社武生工場内

(74) 代理人 100079804

弁理士 小島 隆司 (外1名)

最終頁に

(54) 【発明の名称】 R-Fe-B系希土類永久磁石材料

(57) 【要約】

【解決手段】 主相成分であるFe<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>B<sub>1</sub>相 (但し、Rは少なくとも1種の希土類元素を示す) の存在容置割合が87.5~97.5%であり、希土類又は希土類と遷移金属の酸化物の存在容置割合が0.1~3%であるRFeB系磁石合金において、該合金の金属組織中に主成分としてZrとBとからなるZrB化合物、NbとBとからなるNbB化合物、及びHfとBとからなるHfB化合物から選ばれる化合物が、平均粒径5μm以下で、かつ上記合金中に隣り合って存在するZrB化合

(2)

特開2002-757

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 主相成分である $\text{Fe}_{1-x}\text{R}_x\text{B}_2$ 相（但し、 $\text{R}$ は少なくとも1種の希土類元素を示す）の存在容置割合が87.5～97.5%であり、希土類又は希土類と遷移金属の酸化物の存在容置割合が0.1～3%である $\text{RFeB}$ 系磁石合金において、該合金の金属組織中に主成分として $\text{Zr}$ と $\text{B}$ とからなる $\text{ZrB}$ 化合物、 $\text{Nb}$ と $\text{B}$ とからなる $\text{NbB}$ 化合物、及び $\text{Hf}$ と $\text{B}$ とからなる $\text{HfB}$ 化合物から選ばれる化合物が、平均粒径5 $\mu\text{m}$ 以下で、かつ上記合金中に隣り合って存在する $\text{ZrB}$ 化合物、 $\text{NbB}$ 化合物、及び $\text{HfB}$ 化合物から選ばれる化合物間の最大間隔が50 $\mu\text{m}$ 以下で均一に分散していることを特徴とする $\text{R-Fe-B}$ 系希土類永久磁石材料。

【請求項2】 粒径100 $\mu\text{m}$ 以上の $\text{Fe}_{1-x}\text{R}_x\text{B}_2$ 相の巨大異常成長粒が、金属組織全体に対する存在容置割合で3%以下である請求項1記載の永久磁石材料。

【請求項3】 磁気特性が $\text{Br}$ で12.5G以上、保磁力 $i\text{Hc}$ が10kOe以上、角型比 $4 \times (\text{BH})_{\text{max}} / \text{Br}^2$ が0.95以上である請求項1又は2記載の永久磁石材料。

【請求項4】  $\text{RFeB}$ 系磁石合金が、重量百分率で、 $\text{R}$ 27～33%（但し、 $\text{R}$ は希土類元素の1種又は2種以上を示すが、 $\text{Nd}$ を15～33%含有する）、 $\text{Co}$ 0.1～10%、 $\text{B}$ 0.9～1.5%、 $\text{Al}$ 0.05～1.0%、 $\text{Cu}$ 0.02～1.0%、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Nb}$ 及び $\text{Hf}$ から選ばれる元素0.02～1.0%、 $\text{C}$ 0.03～0.1%、 $\text{O}$ 0.05～0.5%、 $\text{N}$ 0.002～0.05%、並びに残部が $\text{Fe}$ 及び不可避の不純物からなる請求項1、2又は3記載の永久磁石材料。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、 $\text{R-Fe-B}$ 系希土類永久磁石材料に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 希土類永久磁石は、優れた磁気特性と経済性のため電気・電子機器の分野で多用されており、近年益々その高性能化が要求されている。これらの希土類永久磁石の内、 $\text{R-Fe-B}$ 系希土類永久磁石は、希土類コバルト磁石に比べて主相元素である $\text{Nd}$ が $\text{Sm}$ より豊富に存在すること、

2

【0004】 本発明は上記事情に鑑みなされたも合金中の酸素濃度を低下させても、異常粒成長がく、高性能な $\text{R-Fe-B}$ 系希土類永久磁石材料することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】 発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行果、 $\text{Co}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Cu}$ 、それに $\text{Zr}$ 、 $\text{Nb}$ 又は $\text{Hf}$ 有する $\text{R-Fe-B}$ 系希土類永久磁石中に微細な化合物、 $\text{Nb}$ 化合物又は $\text{Hf}$ 化合物を均一に分散させることにより、主に低酸素工程で製造する $\text{N}$ 石合金の粒成長を抑制し、磁気特性と焼結温度幅く改良した焼結永久磁石材料を得ることに成功し

【0006】 更に詳述すると、 $\text{R-Fe-B}$ 系希土類永久磁石において、合金中の酸素濃度を低下させる粒成長が起こり易く、最適焼結温度幅も狭く、生極めて悪い。そこで、上記問題解決のため新たな合金に微量添加し、問題解決を試みた。

【0007】 即ち、本発明者は、先に提案した特開2000-234151号公報で述べた通り、 $\text{Cu}$ を $\text{R-Fe-B}$ 系希土類永久磁石において新たに加え元素とその量を鋭意研究した結果、 $\text{Zr}$ を微量にすることにより、残留酸素濃度（ $\text{Br}$ ）を若干上昇保磁力（ $i\text{Hc}$ ）を大幅に増加させることが可能ことを報告したが、更に磁気特性の向上を図るた造工程中の酸素濃度の低減に努めたところ、 $\text{Zr}$ 物、 $\text{NbB}$ 化合物又は $\text{HfB}$ 化合物を磁石中に微一様に析出させることによって、最適焼結温度幅しく拡大できることを知見し、本発明を完成させるのである。

【0008】 以下、本発明につき更に詳しく説明 本発明の $\text{R-Fe-B}$ 系希土類永久磁石材料（但し、希土類元素の1種又は2種以上を示す。）は成分である $\text{Fe}_{1-x}\text{R}_x\text{B}_2$ 相の存在容置割合が87.5～97.5%であり、希土類又は希土類と遷移金属の存在容置割合が0.1～3%である $\text{RFeB}$ 合金において、該合金の金属組織中に主成分として $\text{B}$ とからなる $\text{ZrB}$ 化合物、 $\text{Nb}$ と $\text{B}$ とからなる $\text{NbB}$ 化合物、及び $\text{Hf}$ と $\text{B}$ とからなる $\text{HfB}$ 化合物から選ばれる化合物が、平均粒径5 $\mu\text{m}$ 以下で、かつト

って保磁力を発生させるという役割を担っている。従って、いくら磁束密度が高くなるからといって、磁石合金の組織中から完全にRリッチ相をなくすことはできず、少量のRリッチ相をできるだけ効率的に活用して粒界のクリーニングを行わせ、いかに大きな保磁力を得るかが磁気特性開発上の要点となる。一般に、Rリッチ相は活性であるため、粉砕や焼結工程などを通して容易に酸化し、R酸化物相を形成してRリッチ相を消耗してしまう。そして、少量に調整されたRリッチ相が、工程中で酸素と反応し、酸化物として消費されると、粒界組織の健全化が完全に行えず、所定の保磁力が得られなくなる。残留磁束密度の高い保磁力の大きな高性能磁石を得る、言い換えれば最少量のRリッチ相を有効に利用して磁気特性を得るには、製造工程を通してRリッチ相の酸化を防ぐ対策が必要となる。このため最新の高特性Nd磁石製造ラインでは、粉砕、成型、焼結の各工程を完全に酸素から遮断した状態で行い、非磁性のNdリッチ相及びNdの酸化物を極力少なくすることによって、磁性相Fe、Nd、Bの量をできるだけ多くし、磁気特性の向上が図られる。

【0010】しかし、このような酸化反応防止によるNd酸化物相存在量の減少は新たな問題を引き起こす。それは、焼結工程での異常成長粒の発生である。

【0011】焼結工程では、微粉の焼結反応によって高密度化が進行する。成型された微粉は焼結温度で互いに接合しながら拡散し、介在する空孔を外部に排除することによって焼結体中の空間を充填し、収縮する。このとき共存するNdリッチな液相が焼結反応をスムーズに促進するといわれている。

【0012】焼結の後期段階において、焼結体は最終的密度に到達すべく残存する空孔を系外に拡散させ排斥する。この最終的な密度向上と同時に、焼結の完了した各結晶粒がオストワルド成長によって成長し始める。各結晶粒が有する粒界はそれ自身が格子欠陥であって、成長によって体積当たりの粒界長さが小さくなると、粒界の持つ界面エネルギーが減少し、焼結体全体の自由エネルギーが低下して安定となる。

【0013】焼結Nd磁石のような磁壁ニュークリエーション型磁石の場合、結晶粒の大きさが小さいほど一般に保磁力は大きくなるので、できるだけ結晶粒の小さい

【0015】上述したように、焼結工程の後期にて、焼結体は、最終的な高密度化が進行すると共晶粒の成長が起こる。磁石の磁束密度向上のため度化は必要であるが、保磁力の維持のためには結晶成長は防止されなければならない。従来のNd磁石では、一定量のNd酸化物が粒界の3重点など物として存在していた。このNd酸化物が、結晶に伴う粒界移動をピン止めし、焼結体の密度化は進み、粒界の移動即ち結晶粒の成長は抑えることがた。

【0016】しかし、Ndの含有量を少なくし、程度での酸化を抑えた高特性Nd磁石においては、化物の存在量不足のためにピン止め効果を十分に行うことができなくなる。このため、特定の結晶粒温度で急激に大きく成長してしまう巨大異常成長の現象が現れる。その例を図20(a)、(b)鏡写真に示すが、このように異常成長した結晶粒ともとの配向方向の結晶粒が大きく異なる場合と、向とは異なった方向の結晶粒が成長する場合があ

【0017】図20(a)、(b)においてアン果による磁区が観察されているが、180度磁壁が異常成長粒ごとに異なっており、配向の乱れてとが理解される。配向は変わらないが粒の大きくなった結晶粒は保磁力が減少しており、配向もした粒では保磁力に加えて残留磁束密度も減いる。結果的に、得られる磁石のヒステリシス曲型性の悪い、劣悪な磁気特性となる。

【0018】この高特性磁石製造における問題点発明者は、主成分としてZrとBからなるZrB物、NbとBとからなるNbB化合物、HfとBなるHfB化合物から選ばれる化合物を、その析粒径として5 $\mu$ m以下で、かつまた合金中に隣り析出する最大の間隔が50 $\mu$ m以下で均一に分散ことによって解決した。即ち、このようなZrB物、NbB化合物、又はHfB化合物の均一な分り、焼結体の粒成長を極めて効果的に抑えることた。ZrB化合物、NbB化合物、HfB化合物ピン止め効果は、5 $\mu$ m以下の小さな大きさでR酸化物と同等以上の効果を持ち、これを隣り析出する最大の間隔が50 $\mu$ m以下で均一に分散さ

(4)

特開2002-757

5

5

は希土類及び遷移金属からなる酸化物の存在容量割合が0.1%から3%である高特性RFeB系磁石合金において、該合金の金属組織中に主成分としてZrとBとからなるZrB化合物、NbとBとからなるNbB化合物、及びHfとBとからなるHfB化合物から選ばれた化合物が、その析出平均粒径としては5 $\mu$ m以下で、かつまた上記合金中に隣り合って析出する最大の間隔が50 $\mu$ m以下で均一に分散しているものであり、この場合、この希土類永久磁石材料において、粒径が100 $\mu$ m以上となっているFe、R、B相の巨大異相成長粒が、金属組織全体に対して存在容量割合で3%以下であることが好適である。

【0020】ここで、上記希土類永久磁石合金は、その組成として、重量百分率で、

R=27~33%、特に28.8~31.5%

Co=0.1~10%、特に1.3~3.4%

B=0.9~1.5%、特に0.95~1.15%

Al=0.05~1.0%、特に0.1~0.5%

Cu=0.02~1.0%、特に0.05~0.3%

Zr、Nb及びHfから選ばれる元素=0.02~1.0%、特に0.05~0.3%

C=0.03~0.1%、特に0.03~0.08%

O=0.05~0.5%、特に0.05~0.45%

N=0.002~0.05%、特に0.002~0.04%

Fe=残部

更に、不可避の不純物からなるものであることが好ましい。

【0021】ここで、Rは希土類元素のうち1種又は2種以上であることを示すが、好ましくはPr、Nd、Tb、Dy、Hoの中から選ばれ、Ndを主成分に含有することが好ましい。特に合金組成中、Ndを15~33wt%、特に18~33wt%含有することが好ましい。この場合、Rは上述したように27~33wt%含有するが、これが27wt%未満ではiHcの減少が著しくなるおそれがあり、33wt%を超えるとBrの減少が著しくなるおそれがあるため、27~33wt%とすることがよい。

【0022】本発明においてFeの一部をCoで置換することは、Tc（キュリー温度）改善効果のトで有効で

%を超えるとBrの減少が大きくなるおそれがあるため、0.05~1.0wt%とすることがよい。

【0025】Cuは、0.02wt%未満ではiHcの増加の効果が非常に少なく、1.0wt%を超えるとBrの減少が大きくなるおそれがあるため、0.01.0wt%とすることがよい。

【0026】Zr、Nb及びHfから選ばれる元素Cuとの複合添加により最適焼結温度領域を広げ磁気特性中の特にiHcの増加に効果がある。0.1wt%未満ではiHcの増加の効果が非常に少なく、1.0wt%を超えるとBrの減少が大きくなるおそれがあるため、0.02~1.0wt%とすることがよい。

【0027】酸素含有量は、0.05wt%未満焼結になり易く角型性がよくなく、また0.5wt%を超えると酸化物の存在が本発明のZrB化合物、HfB化合物を一様に析出させる効果と果を発揮するため、0.05~0.5wt%とすることがよい。

【0028】炭素含有量は、0.03wt%未満焼結になり易く角型性がよくなく、また0.1wt%を超えると焼結性及び角型性が悪く、更には保磁力させるおそれがあるため、0.03~0.1wt%とすることがよい。

【0029】窒素含有量は、0.002wt%未満過焼結になり易く角型性がよくなく、また0.0%を超えると焼結性及び角型性が悪く、更には保磁力減少させるおそれがあるため、0.002~0.01%とすることがよい。

【0030】本発明に用いるCuとZr、Nb又は、原料として用いられるFeやAlとの合金やでもよい。更に、使用原料中に含まれ、あるいは程中に侵入する0.2wt%以下の少量のLa、Sm、Ni、Mn、Si、Ca、Mg、S、P、O、Ta、Cr、Ga、Tiの存在は本発明の効をねるものではない。

【0031】本発明の永久磁石材料は、後述するに示すような所用の材料を用い、常法に従って合した後、必要に応じて水素化処理、半脱水素処理を微粉砕し、成型、焼結、熱処理することにより得

10

20

30

40

【0033】従って、本発明の永久磁石材料は、その磁気特性が $B_r$ で12.5G以上、保磁力 $H_c$ が10kOe以上、角型比 $4 \times (BH)_{\max} / B_r^2$ が0.95以上の優れた磁気特性を有するものとすることができる。

【0034】

【実施例】以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、下記の実施例、比較例の希土類永久磁石材料において、その $Fe$ 、 $R$ 、 $B$ 相の存在容置割合、希土類又は希土類と遷移金属の酸化物の存在容置割合、及び粒径100 $\mu m$ 以上の $Fe$ 、 $R$ 、 $B$ 相の巨大異質成長粒の存在容置割合は、表13にまとめて示す。

【0035】【実施例1】出発原料として、Nd、Pr、Dy、電解鉄、Co、フェロボロン、Al、Cu及びフェロジルコニウムを使用し、Zr添加の有無の比較として、重量比で27Nd-2Pr-1Dy-BAL-Fe-3Co-1B-0.5Al-0.2Cu-XZr (X=0, 0.2)の組成に配合後、双ロール急冷法により合金を得た。得られた合金を $+1.0 \pm 0.2 \text{ kgf/cm}^2$ の水素雰囲気中で水素化処理を行い、 $10^{-4} \text{ Torr}$ 以下の真空中で700℃×5時間の脱水素処理を行った。この時得られた合金は、水素化・脱水素処理によって数百 $\mu m$ の組織になっている。得られた粗粉と潤滑剤として0.08wt%のオレイン酸をVミキサーで混合し、更に窒素気流中ジェットミルにて平均粒径3 $\mu m$ 程度に微粉砕した。その後、これらの微粉を成型装置の金型に充填し、10kOeの磁界中で配向し、磁界に垂直方向に1.2ton/cm<sup>2</sup>の圧力で成型し、それらの成型体を1,020℃から1,100℃で2時間、Ar雰囲気中で焼結し、更に冷却した後、500℃で1時間、Ar雰囲気中で熱処理し、各々の組成の永久磁石材料を得た。なお、これらのR-Fe-B系永久磁石材料における炭素、窒素、酸素含有量は、それぞれ0.031~0.043、0.009~0.017、0.105~0.186wt%であった。

【0036】得られた磁気特性の結果を図1~3に示す。焼結温度と角型比の関係をみると、Zr無し品(比較例)は、1,020℃と1,040℃で焼結したものは角型比がそれぞれ0.954と0.955であり、良

【0037】また、図4(a)、(b)の焼結体像を見ると、Zr無し品(a)は約500 $\mu m$ の成長部がこの領域で2カ所あることがわかる。

【0038】更に、EPMAによる元素分布像をと、Zr添加品は直径が5 $\mu m$ 以下のZrB化合物0 $\mu m$ 以下の間隔で一様に細かく析出しており、EPMAによる定置分析の結果、このZrB化合物とBが主成分であることがわかった。

【0039】これらのことから、Zrを添加し、中にZrB化合物を一様に細かく析出させることで、異質粒成長を抑制し、最適焼結温度幅を広げることがわかる。

【0040】【実施例2】出発原料として、Nd、電解鉄、Co、フェロボロン、Al、Cu及びロジルコニウムを使用し、Zr添加の有無の比で、重量比で30.0Nd-0.5Tb-BAL-1Co-1.1B-0.7Al-0.1Cu-(X=0.01, 0.3, 1.2)の組成に配合同液溶解し、水冷銅鑄型に鑄造することにより、組成の铸塊を得た。これらの铸塊をブラウンミル砕し、更に窒素気流中ジェットミルにて処理し、径3 $\mu m$ 程度の微粉を得た。その後、これらの微粉を成型装置の金型に充填し、15kOeの磁界中で配向し、磁界に垂直方向に0.7ton/cm<sup>2</sup>の圧力で押し、その成型体を1,020℃から1,100℃で2時間、Ar雰囲気中で焼結し、更に冷却した後、500℃で1時間、Ar雰囲気中で熱処理し、各々の組成の永久磁石材料を得た。なお、これらのR-Fe-B磁石材料における炭素、窒素、酸素含有量は、それぞれ0.081~0.092、0.003~0.01058~0.081wt%であった。

【0041】得られた磁気特性の結果を図5~7す。焼結温度と角型比の関係をみると、Zr0.1は、1,020℃と1,040℃で焼結したものの比がそれぞれ0.956と0.955であり、良るが、 $B_r$ を見ると1,020℃は13.07k1,040℃は13.46kGであり、1,020℃の $B_r$ は劣化する傾向にある。一方、Zr0.1は1,040℃と1,060℃と1,080℃で $H_c$ 、角型比が殆ど変化せずに良好であり、最

方、ZrO<sub>2</sub> 0.1品は直径が5 μm以下のZrB化合物が50 μm以上の間隔で析出しており、ZrO<sub>2</sub> 3品と比べると若干一様さに欠けていた。更に、Zr 1.2品は直径が5 μm以下のZrB化合物が50 μm以下の間隔で析出しているが、Zrの添加量が多すぎるため、磁気特性がZrO<sub>2</sub> 3品と比べると劣化する傾向にあった。また、EPMAによる定置分析の結果、このZrB化合物はZrとBが主成分であることがわかった。

【0043】これらのことから、焼結体中に直径が5 μm以下のZrB化合物を50 μm以下の間隔で一様に細かく析出させることによって、異常粒成長を抑制し、最適焼結温度幅を広げていることがわかる。

【0044】【実施例3】本発明を二合金法を利用することで更なる高特性化を試みた。以下の4つの実施例3-1、実施例3-2、実施例3-3、実施例3-4においては、実験条件は母合金と助材の組成のみを変化させてあり、母合金は単ロール急冷法により作製し、+0.5~+2.0 kgf/cm<sup>2</sup>の水素雰囲気中で水素化処理を行い、10<sup>-1</sup> Torr以下の真空中で500℃×3時間の半脱水素処理を行った。また、助材合金は高周波溶解し、水冷銅鑄型に鑄造することにより鑄塊を得た。

【0045】次に、母合金を90 wt%と助材を10 wt%秤量し、潤滑剤としてステアリン酸亜鉛を0.05 wt%添加してVミキサーで混合し、更に窒素気流中ジェットミルにて平均粒径4 μm程度の微粉を得た。その後、これらの微粉を成型装置の金型に充填し、12 kOeの磁界中で配向し、磁界に垂直方向に0.5 ton/cm<sup>2</sup>の圧力で成型し、その成型体を1,020℃から10℃毎に1,100℃まで2時間、10<sup>-1</sup> Torr以下の真空雰囲気中で焼結し、更に冷却した後、500℃で1時間、10<sup>-1</sup> Torr以下の真空雰囲気中で熱処理し、各々の組成の永久磁石材料を得た。

#### 【0046】実施例3-1

母合金は重量比で30.0Nd-BAL. Fe-4.6Co-1.4B-0.2Al-XZr (X=0.0.5)の組成に、助材合金は重量比で36.0Nd-1.0.2Dy-BAL. Fe-25.8Co-0.2Al-2.4Cuの組成にした。混合後の組成は29.7Nd-1.0Dy-BAL. Fe-6.7Co-1.2B-0.2Al-0.24Cu-XZr (X=0.0.4\*40

\*5)である。

#### 【0047】実施例3-2

母合金は重量比で28.4Nd-BAL. Fe-Co-1.3B-0.4Al-XZr (X=0.4)の組成に、助材合金は重量比で36.9Nd-0.2Tb-BAL. Fe-30.2Co-0.0.3Al-3.2Cuの組成にした。混合後の29.3Nd-1.0Tb-BAL. Fe-4.1.2B-0.4Al-0.32Cu-XZr (X=0.0.39)である。

#### 【0048】実施例3-3

母合金は重量比で27.2Nd-BAL. Fe-Co-1.0B-0.2Alの組成に、助材合金比で50.1Nd-9.4Dy-BAL. Fe-9Co-1.0B-0.2Al-1.1Cu-X (X=0.1.1)の組成にした。混合後の組成9.5Nd-0.9Dy-BAL. Fe-3.21.0B-0.2Al-0.1Cu-XZr (X=0.11)である。

#### 【0049】実施例3-4

母合金は重量比で27.0Nd-1.0Dy-B Fe-4.6Co-1.3B-0.4Al-XZr =0.0.45)の組成に、助材合金は重量比で5Nd-9.8Tb-BAL. Fe-29.0Co-0.3Al-2.3Cu-XZr (X=0.0.4)の組成にした。混合は、Zrなし母合金とZrな材、及びZrあり母合金とZrあり助材をそれぞれした。混合後の組成は27.9Nd-2.3Dy-0Tb-BAL. Fe-7.0Co-1.1B-Al-0.2Cu-XZr (X=0.0.45)る。

【0050】得られた結果を表1~4に示す。表より実施例3-1、実施例3-2、実施例3-3例3-4のいずれの場合でも、Zrを添加したもr、iHc、角型比が無添加のものよりも優れて更に最適焼結温度領域もZrを添加することによっていることがわかる。

#### 【0051】

【表1】



実施例 3.3

Zr 量	最適焼結温度領域	Br	iHe	角型比
0	1,080℃のみ	13.58	13.1	0.956
0.11	1,060~1,080℃	13.61~13.65	13.7~14.1	0.961~0.963

【0054】

\* \* 【表4】

実施例 3.4

Zr 量	最適焼結温度領域	Br	iHe	角型比
0	1,080℃のみ	12.88	16.9	0.956
0.45	1,080~1,100℃	12.92~13.02	17.1~17.7	0.961~0.963

【0055】更に、EPMAによる元素分布像を見ると、実施例3-1、実施例3-2、実施例3-3、実施例3-4のいずれの場合でも、Zr添加品は直径が5  $\mu$ m以下のZrB化合物が50  $\mu$ m以下の間隔で一様に細かく析出していた。また、EPMAによる定置分析の結果、このZrB化合物はZrとBが主成分であることがわかった。

【0056】これらのことから、二合金法においてもZrを添加し、焼結体中にZrB化合物を一様に細かく析出させることによって異常粒成長を抑制し、最適焼結温度幅を広げていることがわかる。

【0057】【実施例4】出発原料として、Nd、Pr、Dy、電解鉄、Co、フェロボロン、Al、Cu及びフェロニウムを使用し、Nb添加の有無の比較として、重量比で26.5Nd-2.2Pr-2.5Dy-BAL. Fe-4.5Co-1.1B-0.4Al-0.5Cu-XNb (X=0, 0.2)の組成に配合後、双ロール急冷法により合金を得た。得られた合金を+1.5 $\pm$ 0.3 kgf/cm<sup>2</sup>の水素雰囲気中で水素化処理を行い、10<sup>-1</sup> Torr以下の真空中で800℃ $\times$ 5時間の脱水素処理を行った。この時得られた合金は、水素化・脱水素処理によって数百 $\mu$ mの粗粉になっている。得られた粗粉と潤滑剤として0.05wt%のステアリン酸亜鉛をVミキサーで混合し、更に窒素気流中ジェットミルにて平均粒径3  $\mu$ m程度に微粉砕した。その後、これらの微粉を成型装置の金型に充填し、15 kOeの磁界中で配向し、磁界に垂直方向に0.5 ton/cm<sup>2</sup>の圧力で成型し、それらの成型体を1,000℃から1,080℃で2時間、Ar雰囲気中で焼結し、更に冷却した後、500℃で1時間、Ar雰囲気中で熱処理し、各々の組成の永久磁石材料を得た。なお、

10 のBrは不十分な値である。このことから、Nbの最適焼結温度は1,020℃のみであることがわかる。一方、Nb添加品は1,020℃と1,041, 060℃でBr、iHe、角型比が殆ど変化良好であり、最適焼結温度幅が40℃あることがわかる。更に、最適焼結温度では、Nb添加品の方が80G、iHeで5000e増加しており、Nbが優れていることがわかる。

【0059】また、焼結体の偏光像によると、N品(a)は約500  $\mu$ mの異常粒成長部がこの傾力所あることがわかった。

【0060】更に、EPMAによる元素分布像をと、Nb添加品は直径が5  $\mu$ m以下のNbB化合物50  $\mu$ m以下の間隔で一様に細かく析出していた。EPMAによる定置分析の結果、このNbB化合物とBが主成分であることがわかった。

【0061】これらのことから、Nbを添加し、中にNbB化合物を一様に細かく析出させることで、異常粒成長を抑制し、最適焼結温度幅を広げることがわかる。

30 【0062】【実施例5】出発原料として、Nd、電解鉄、Co、フェロボロン、Al、Cu及びロニウムを使用し、Nb添加量の検討として、29.1Nd-0.2Tb-BAL. Fe-20-1.2B-0.4Al-0.5Cu-XNb (X=0.01, 0.57, 1.15)の組成に配合後波溶解し、水冷銅鑄型に鑄造することにより、各成の鑄塊を得た。これらの鑄塊をブラウンミルでし、更に窒素気流中ジェットミルにて処理し、平均5  $\mu$ m程度の微粉を得た。その後、これらの微粉装置の金型に充填し、12 kOeの磁界中で配向

示す。焼結温度と角型比の関係を見ると、NbO<sub>2</sub> 01品は、1,000℃と1,020℃で焼結したものは角型比がそれぞれ0.951と0.953であり、良好であるが、Brを見ると1,000℃は13.37kG、1,020℃は13.55kGであり、1,000℃焼結品のBrは劣化する傾向にある。一方、NbO<sub>2</sub> 57品は1,020℃と1,040℃と1,060℃でBr、iHc、角型比が殆ど変化せずに良好であり、最適焼結温度幅が40℃あることがわかる。更に、Nb1.15品は1,020℃と1,040℃と1,060℃で

Br、iHc、角型比が殆ど変化せず、最適焼結温度幅が40℃あることがわかるが、NbO<sub>2</sub> 57品の方がBrで13.65~13.67kG、iHcで14.9~15.2kOeの磁気特性が得られており、NbO<sub>2</sub> 57品の添加の方が優れていることがわかる。

【0064】また、EPMAによる元素分布像を見ると、NbO<sub>2</sub> 57品は直径が5μm以下のNbB化合物が50μm以下の間隔で一様に細かく析出していた。更に、Nb1.15品は直径が5μm以下のNbB化合物が50μm以下の間隔で析出していたが、Nbの添加量が多すぎるため、磁気特性がNbO<sub>2</sub> 57品と比べると低い傾向にあった。また、EPMAによる定置分析の結果、このNbB化合物はNbとBが主成分であることがわかった。

【0065】これらのことから、焼結体中に直径が5μm以下のNbB化合物を50μm以下の間隔で一様に細かく析出させることによって、異常粒成長を抑制し、最適焼結温度幅を広げていることがわかる。

【0066】〔実施例6〕本発明を二合金法を利用することで見なる高特性化を試みた。以下の4つの実施例6-1、実施例6-2、実施例6-3、実施例6-4においては、実験条件は母合金と助材の組成のみを変化させてあり、母合金は準ロール急冷法により作製し、+0.5~+2.0kgf/cm<sup>2</sup>の水素雰囲気中で水素化処理を行い、10<sup>-4</sup>Torr以下の真空中で500℃×3時間の半脱水素処理を行った。また、助材合金は高周波溶解し、水冷銅鑄型に鑄造することにより鑄塊を得た。

【0067】次に、母合金を92wt%と助材を8wt%秤量し、潤滑剤としてステアリン酸亜鉛を0.05wt%添加してVミキサーで混合し、更に密着気流中ジェ

熱処理し、各々の組成の永久磁石材料を得た。

#### 【0068】実施例6-1

母合金は重量比で27.9Nd-BAL、Fe-Co-1.3B-0.2Al-XNb (X=0, 4)の組成に、助材合金は重量比で36.0Nd-0.2Dy-BAL、Fe-25.8Co-0.2.4Cuの組成にした。混合後の組成は28d-3.1Dy-BAL、Fe-8.8Co-1-0.2Al-0.2Cu-XNb (X=0, 0)である。

#### 【0069】実施例6-2

母合金は重量比で28.1Nd-1.2Tb-B Fe-3.7Co-1.2B-0.4Al-XN =0, 0.7)の組成に、助材合金は重量比で3Nd-10.2Tb-BAL、Fe-30.2C 0.6B-0.3Al-3Cuの組成にした。混合組成は28.8Nd-2.0Tb-BAL、Fe 8Co-1.1B-0.4Al-0.3Cu-X (X=0, 0.7)である。

#### 【0070】実施例6-3

母合金は重量比で27.2Nd-BAL、Fe-Co-1.0B-0.2Alの組成に、助材合金比で47.2Nd-8.9Dy-8.7Tb-B Fe-22.5Co-0.1Al-1.4Cu- (X=0, 1.0)の組成にした。混合後の組成8.8Nd-0.7Dy-0.7Tb-BAL、2.7Co-1.0B-0.2Al-0.1Cu b (X=0, 0.1)である。

#### 【0071】実施例6-4

母合金は重量比で27.0Nd-2.5Dy-B Fe-4.6Co-1.3B-0.4Al-XN =0, 0.4)の組成に、助材合金は重量比で3Nd-9.8Tb-BAL、Fe-29.0Co 3Al-2.3Cu-XNb (X=0, 0.4)にした。混合は、Nbなし母合金とNbなし助材 Nbあり母合金とNbあり助材をそれぞれ混合し 台後の組成は27.7Nd-2.3Dy-0.8 BAL、Fe-6.6Co-1.2B-0.4A 0.2Cu-XNb (X=0, 0.4)である。

【0072】得られた結果を表5~8に示す。表

実施例 3.1

Nb 量	最適焼結温度領域	Br	iHc	角型比
0	1,040℃のみ	13.24	15.8	0.952
0.4	1,040~1,080℃	13.28~13.33	16.6~16.8	0.961~0.965

【0074】

\* \* 【表6】

実施例 3.2

Nb 量	最適焼結温度領域	Br	iHc	角型比
0	1,030℃のみ	13.46	15.5	0.954
0.7	1,030~1,070℃	13.54~13.61	16.3~16.8	0.965~0.969

【0075】

※10※ 【表7】

実施例 3.3

Nb 量	最適焼結温度領域	Br	iHc	角型比
0	1,030℃のみ	13.58	15.1	0.951
0.1	1,030~1,070℃	13.61~13.66	15.9~16.5	0.961~0.967

【0076】

★ ★ 【表8】

実施例 3.4

Nb 量	最適焼結温度領域	Br	iHc	角型比
0	1,040℃のみ	13.56	14.8	0.959
0.4	1,040~1,080℃	13.65~13.72	15.5~16.1	0.967~0.970

【0077】更に、EPMAによる元素分布像を見ると、実施例6-1、実施例6-2、実施例6-3、実施例6-4のいずれの場合でも、Nb添加品は直径が5 $\mu$ m以下のNbB化合物が50 $\mu$ m以下の間隔で一様に細かく析出していた。また、EPMAによる定置分析の結果、このNbB化合物はNbとBが主成分であることがわかった。

【0078】これらのことから、二合金法においてもNbを添加し、焼結体中にNbB化合物を一様に細かく析出させることによって異常粒成長を抑制し、最適焼結温度幅を広げていることがわかる。

【0079】【実施例7】出発原料として、Nd、Pr、Tb、銩鉄、Co、フェロボロン、Al、Cu及びフェロハフニウムを使用し、Hf添加の有無の比較として、重量比で28.5Nd-1.0Pr-0.5Tb-BAL-Fe-4.0Co-1.3B-0.4Al-0.5Cu-XHf(X=0, 0.4)の組成に配合後、ダブルロール急冷法により合金を得た。得られた合金を+2.0 $\pm$ 0.5kgf/cm<sup>2</sup>の水素雰囲気中で水素処理を行い、10<sup>-3</sup>Torr以下の真空中で400℃×3時間の脱水素処理を行った。この時得られた合金

20 のR-Fe-B系永久磁石材料における炭素、窒素含有量は、それぞれ0.051~0.063、29~0.037、0.135~0.216wtだった。

【0080】得られた磁気特性の結果を図14～示す。焼結温度と角型比の関係を見ると、Hf無は、1,000℃と1,020℃で焼結したもの比がそれぞれ0.951と0.955であり、良るが、Brを見ると1,000℃は12.93k1,020℃は13.43kGであり、1,00結品のBrは不十分な値である。このことから、し品の最適焼結温度は1,020℃のみであることかる。一方、Hf添加品は1,020℃と1,0と1,060℃でBr、iHc、角型比が殆ど変に良好であり、最適焼結温度幅が40℃あることる。更に、最適焼結温度では、Hf添加品の方が80G、iHcで7000e増加しており、Hfが優れていることがわかる。

【0081】また、焼結体の偏光像を見ると、H品(a)は約500 $\mu$ mの異常粒成長部がこの領力所あることがわかった。

r, Dy, 遷解鉄, Co, フェロボロン, Al, Cu及びフェロハフニウムを使用し、Hf添加量の検討として、重量比で28.7Nd-2.2Pr-1.2Dy-BAL. Fe-3.6Co-1.2B-0.4Al-0.5Cu-XHf (X=0.01, 0.41, 1.22)の組成に配合後、高周波溶解し、水冷銅鑄型に鑄造することにより、各々の組成の鑄塊を得た。これらの鑄塊をブラウンミルで粗粉碎し、更に窒素気流中ジェットミルにて処理し、平均粒径5 $\mu$ m程度の微粉を得た。その後、これらの微粉を成型装置の金型に充填し、15kOeの磁界中で配向し、磁界に垂直方向に0.7ton/cm<sup>2</sup>の圧力で成型し、その成型体を1,000℃から1,080℃で2時間、Ar雰囲気中で焼結し、更に冷却した後、600℃で1時間、Ar雰囲気中で熱処理し、各々の組成の永久磁石材料を得た。なお、これらのR-Fe-B系永久磁石材料における炭素、窒素、酸素含有量は、それぞれ0.031~0.041, 0.023~0.040, 0.228~0.411wt%であった。

【0085】得られた磁気特性の結果を図17~19に示す。焼結温度と角型比の関係を見ると、Hf0.01品は、1,000℃と1,020℃で焼結したものは角型比がそれぞれ0.951と0.953であり、良好であるが、Brを見ると1,000℃は12.93kG、1,020℃は13.35kGであり、1,000℃焼結品のBrは劣化する傾向にある。一方、Hf0.41品は1,020℃と1,040℃と1,060℃でBr, iHc, 角型比が殆ど変化せずに良好であり、最適焼結温度幅が40℃あることがわかる。更に、Hf1.22品は1,020℃と1,040℃と1,060℃でBr, iHc, 角型比が殆ど変化せず、最適焼結温度幅が40℃あることがわかるが、Hf0.41品の方がBrで13.45~13.47kG、iHcで13.2~13.5kOeの磁気特性が得られており、Hf0.41品の添加の方が優れていることがわかる。

【0086】また、EPMAによる元素分布像を見ると、Hf0.41品は直径が5 $\mu$ m以下のHfB化合物が50 $\mu$ m以下の間隔で一様に細かく析出していた。更に、Hf1.22品は直径が5 $\mu$ m以下のHfB化合物が50 $\mu$ m以下の間隔で析出していたが、Hfの添加量

-1. 実施例9-2、実施例9-3. 実施例9-1では、実験条件は母合金と助材の組成のみを変えてあり、母合金は単ロール急冷法により作製し、5~+2.0kgf/cm<sup>2</sup>の水素雰囲気中で水処理を行い、10<sup>-4</sup>Torr以下の真空中で500時間の半脱水素処理を行った。また、助材合金は溶解し、水冷銅鑄型に鑄造することにより鑄塊を【0089】次に、母合金を88wt%と助材を1%秤量し、潤滑剤としてステアリン酸亜鉛を0wt%添加してVミキサーで混合し、更に窒素ジェットミルにて平均粒径4 $\mu$ m程度の微粉を得た後、これらの微粉を成型装置の金型に充填し、1eの磁界中で配向し、磁界に垂直方向に0.5t/cm<sup>2</sup>の圧力で成型し、その成型体を1,020℃から10℃毎に1,100℃まで2時間、10<sup>-4</sup>T以下の真空雰囲気中で焼結し、更に冷却した後、10<sup>-4</sup>Torr以下の真空雰囲気中で焼結し、各々の組成の永久磁石材料を得た。

#### 【0090】実施例9-1

母合金は重量比で27.2Nd-BAL. Fe-Co-1.0B-0.2Alの組成に、助材合金比で49.6Nd-9.3-Dy-BAL. Fe-3.6Co-0.2Al-1.1Cu-XHf (0.0.2)の組成にした。混合後の組成は29d-1.1Dy-BAL. Fe-3.7Co-1-0.2Al-0.1Cu-XHf (X=0.0)である。

#### 【0091】実施例9-2

母合金は重量比で28.0Nd-2.5-Dy-L. Fe-4.6Co-1.3B-0.4Alの組成に、助材合金は重量比で34.0Nd-9.4TAL. Fe-27.8Co-0.3Al-2.2XHf (X=0.8.4)の組成にした。混合後は28.7Nd-2.2Dy-1.1Tb-BAL. Fe-7.4Co-1.1B-0.4Al-0.3XHf (X=0.1.0)である。

#### 【0092】実施例9-3

母合金は重量比で28.0Nd-1.3Dy-BAL. Fe-7.3Co-1.3B-0.2Al-0.1Cu-XHf (X=0.0.7)の組成に、助材合金

(11)

特開2002-757

19

20

0.2Co-0.3Al-3.3Cu-0.7Hfの組成にした。混合後の組成は28.2Nd-2.3Tb-BAL. Fe-6.9Co-1.1B-0.4Al-0.7Cu-XHf (X=0, 0.7)である。

【0094】得られた結果を表9～12に示す。表9～12より実施例9-1、実施例9-2、実施例9-3、\*

\*実施例9-4のいずれの場合でも、Hfを添加しはBr、iHc、角型比が無添加のものよりも優り、更に最適焼結温度領域もHfを添加すること拡大していることがわかる。

【0095】

【表9】

実施例 9.1

Hf量	最適焼結温度領域	Br	iHc	角型比
0	1,020℃のみ	13.43	14.8	0.956
0.2	1,020～1,060℃	13.48～13.69	15.2～15.8	0.961～0.965

【0096】

※ ※【表10】

実施例 9.2

Hf量	最適焼結温度領域	Br	iHc	角型比
0	1,030℃のみ	12.85	17.5	0.952
1.0	1,030～1,070℃	12.91～13.01	18.5～18.8	0.962～0.964

【0097】

★ ★【表11】

実施例 9.3

Hf量	最適焼結温度領域	Br	iHc	角型比
0	1,030℃のみ	13.18	16.1	0.958
0.7	1,030～1,070℃	13.31～13.36	16.7～17.1	0.964～0.968

【0098】

☆ ☆【表12】

実施例 9.4

Hf量	最適焼結温度領域	Br	iHc	角型比
0	1,020℃のみ	13.16	16.8	0.951
0.7	1,020～1,060℃	13.26～13.32	17.5～18.1	0.966～0.969

【0099】更に、EPMAによる元素分布像を見ると、実施例9-1、実施例9-2、実施例9-3、実施例9-4のいずれの場合でも、Hf添加品は直径が5μm以下のHfB化合物が50μm以下の間隔で一様に細かく析出していた。また、EPMAによる定置分析の結果、このHfB化合物はHfとBが主成分であることがわかった。

【0100】これらのことから、二合金法においてもHfを添加し、焼結体中にHfB化合物を一様に細かく析出させることによって異常粒成長を抑制し、最適焼結温

度幅を広げていることがわかる。

【0101】なお、助材合金を高周波溶解し、水に鑄造し、水素化・半脱水素処理することや、助を単又は双ロール急冷法により作製し、水素化・素処理することや、助材合金を単又は双ロール急より作製し、ブラウンミル等で粗粉碎する方法もには有効である。

【0102】

【表13】

		Fe <sub>2</sub> R <sub>2</sub> B <sub>1</sub> (%)	酸化物(%)	異常成長粒(%)
実施例 1	Zr 0(比較例)	93.2	2.2	3.9
	Zr 0.2	93.1	2.1	0.5
実施例 2	Zr 0.01	94.1	0.9	4.0
	Zr 0.3	94.3	0.8	1.3
	Zr 1.2	93.7	1.0	1.4
実施例 3-1	Zr 0(比較例)	95.0	1.1	4.1
	Zr 0.45	95.0	1.0	0.5
実施例 3-2	Zr 0(比較例)	94.3	0.8	5.2
	Zr 0.38	94.4	0.5	1.3
実施例 3-3	Zr 0(比較例)	93.8	2.0	3.5
	Zr 0.11	93.7	2.1	0.8
実施例 3-4	Zr 0(比較例)	89.1	0.2	3.9
	Zr 0.45	89.2	0.1	2.0
実施例 4	Nb 0(比較例)	94.3	1.2	4.9
	Nb 0.2	94.1	1.1	0.8
実施例 5	Nb 0.01	91.1	1.9	5.0
	Nb 0.57	91.2	1.3	1.7
	Nb 1.15	90.3	2.0	1.7
実施例 6-1	Nb 0(比較例)	92.0	2.1	4.5
	Nb 0.4	92.1	2.0	0.9
実施例 6-2	Nb 0(比較例)	94.7	0.4	5.1
	Nb 0.7	94.6	0.3	1.0
実施例 6-3	Nb 0(比較例)	95.8	1.0	3.8
	Nb 0.1	95.7	1.1	1.8
実施例 6-4	Nb 0(比較例)	88.1	1.2	3.5
	Nb 0.4	88.2	1.1	1.0
実施例 7	Hf 0(比較例)	91.2	2.2	4.9
	Hf 0.4	91.1	2.1	0.7
	Hf 0.01	94.8	1.9	5.0
実施例 8	Hf 0.41	94.9	1.8	0.3
	Hf 1.22	94.0	2.0	0.4
実施例 9-1	Hf 0(比較例)	88.0	1.3	5.1
	Hf 0.2	88.0	1.7	1.3
実施例 9-2	Hf 0(比較例)	91.3	2.3	4.2
	Hf 1.0	91.4	2.5	1.1
実施例 9-3	Hf 0(比較例)	98.8	1.0	3.7
	Hf 0.7	98.9	1.1	0.3
実施例 9-4	Hf 0(比較例)	90.1	0.3	3.3
	Hf 0.7	90.0	0.4	1.0

【0103】

【発明の効果】本発明によれば、高特性のR-Fe-B系希土類永久磁石材料を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1におけるZr無し品とZr有り品の焼結温度と角型比との関係を示すグラフである。

【図2】実施例1におけるZr無し品とZr有り品の焼結温度とHcとの関係を示すグラフである。

【図3】実施例1におけるZr無し品とZr有り品の焼結温度とBrとの関係を示すグラフである。

【図4】実施例1におけるZr無し品(a)とZr有り

30 焼結温度とHcとの関係を示すグラフである。

【図10】実施例4におけるNb無し品とNb有焼結温度とBrとの関係を示すグラフである。

【図11】実施例5における異なるNb量の合金温度と角型比との関係を示すグラフである。

【図12】実施例5における異なるNb量の合金温度とHcとの関係を示すグラフである。

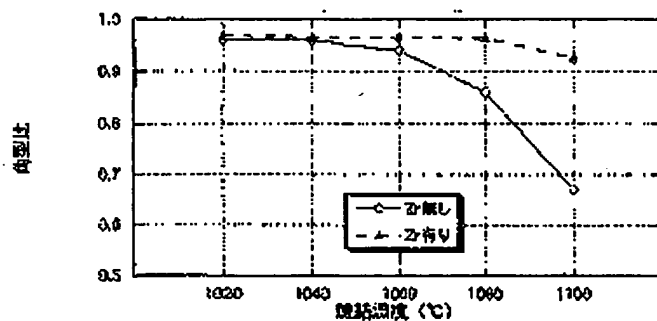
【図13】実施例5における異なるNb量の合金温度とBrとの関係を示すグラフである。

【図14】実施例7におけるHf無し品とHf有焼結温度と角型比との関係を示すグラフである。

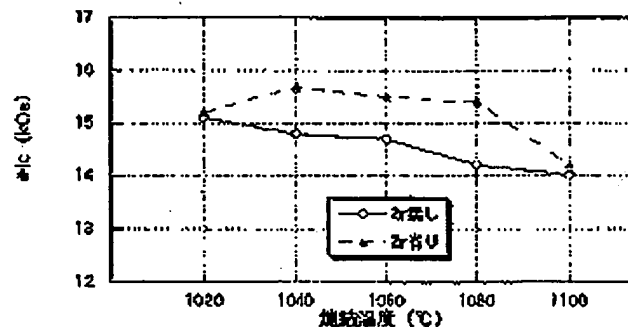
40

【図20】(a), (b)はそれぞれ従来例における巨\* \*大異常成長粒を示す顕微鏡写真である。

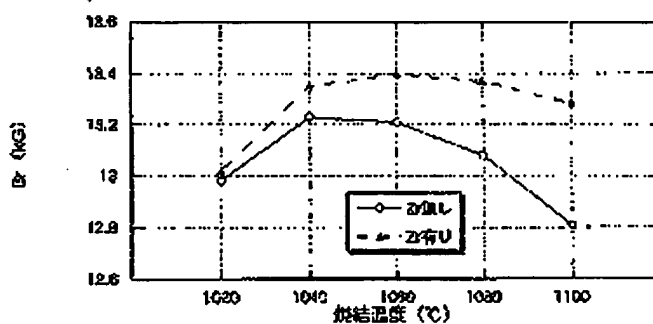
【図1】



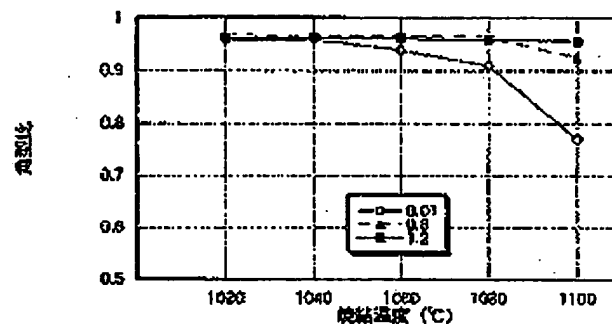
【図2】



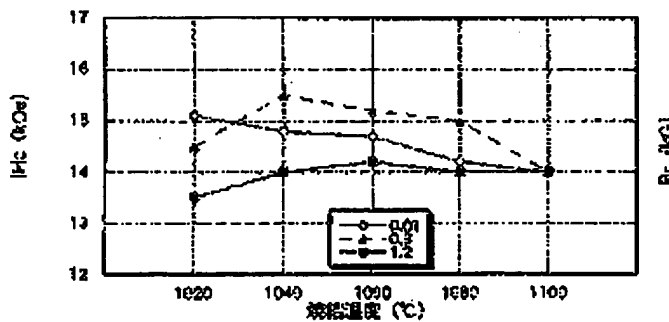
【図3】



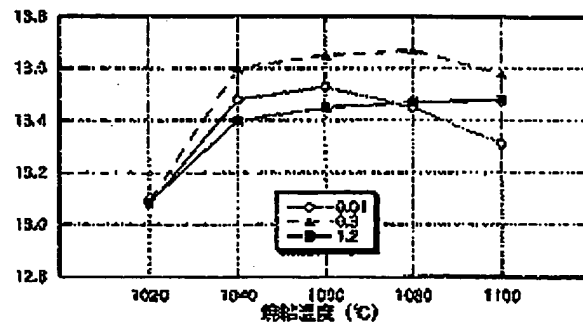
【図5】



【図6】



【図7】



【図8】

【図9】

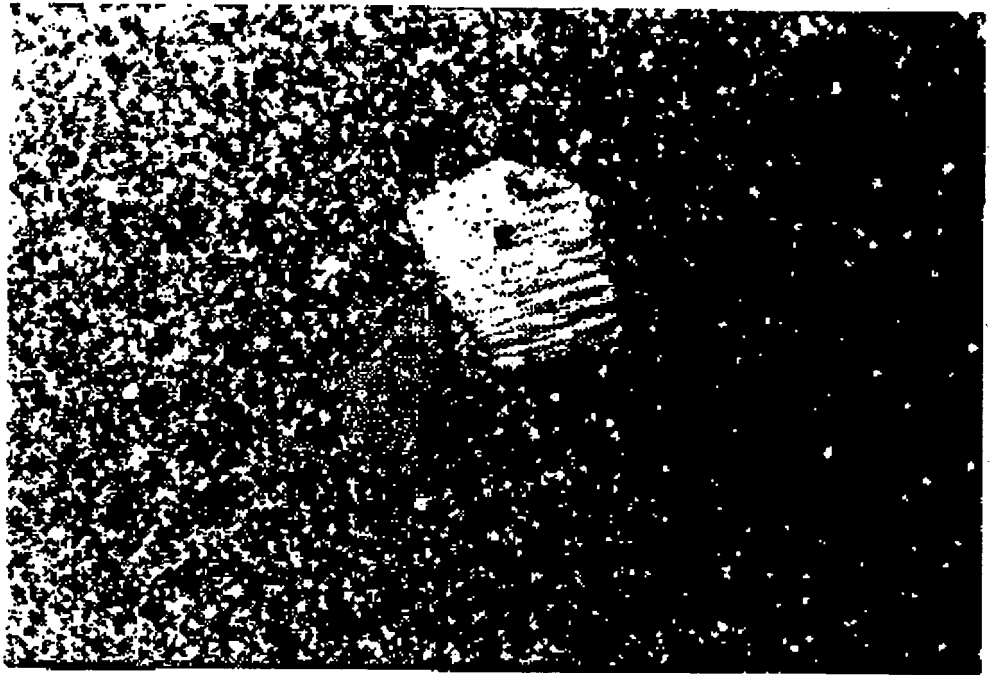
# BEST AVAILABLE COPY

(14)

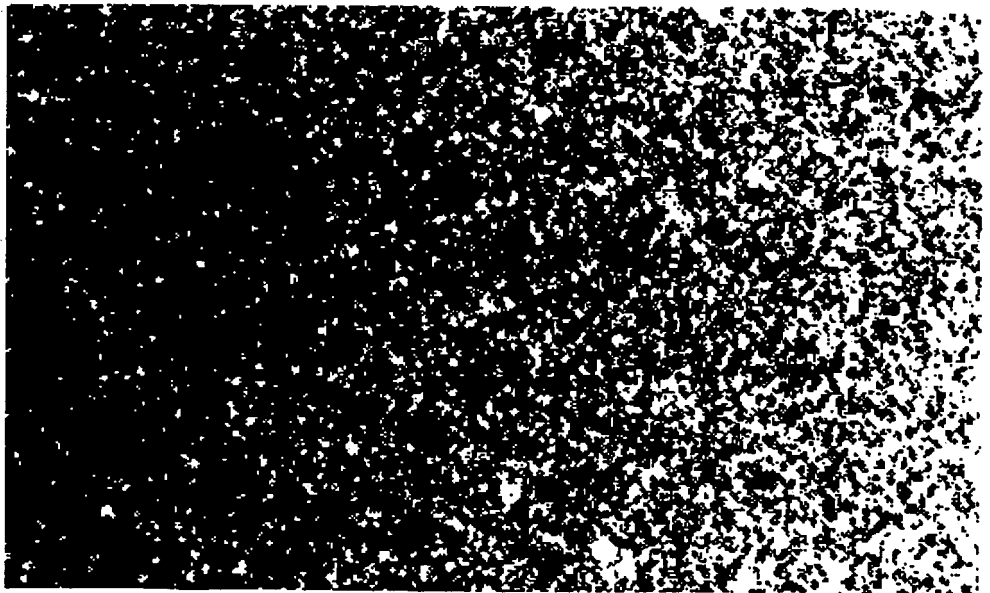
特開2002-757

【図4】

(a)

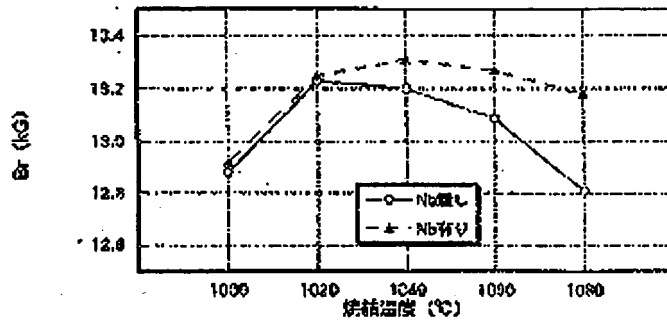


(b)

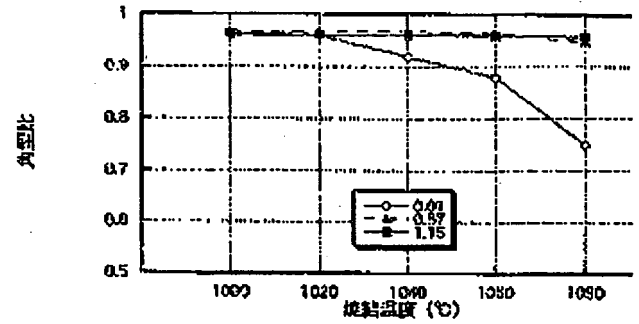




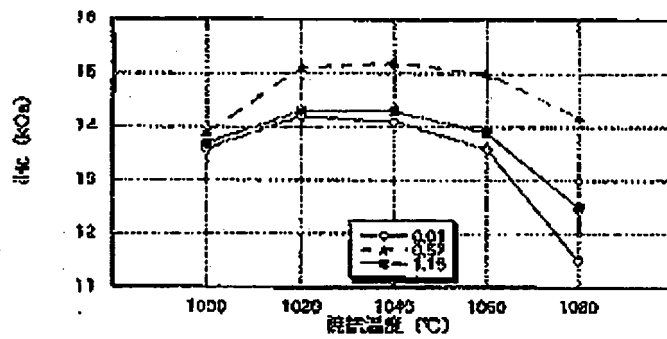
【図10】



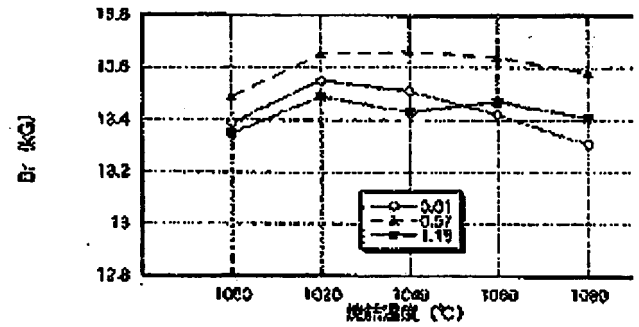
【図11】



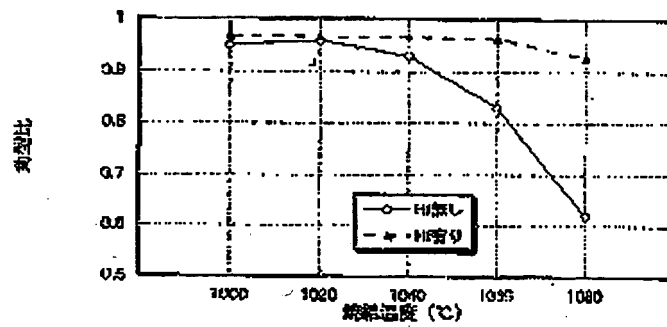
【図12】



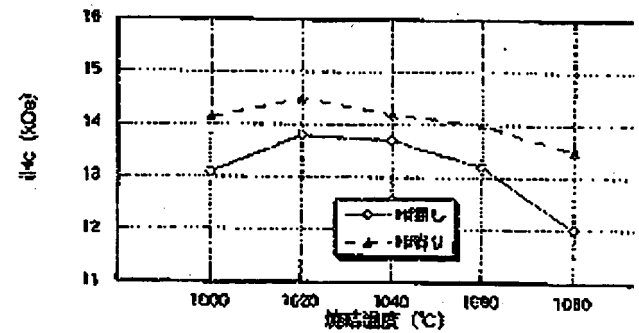
【図13】



【図14】



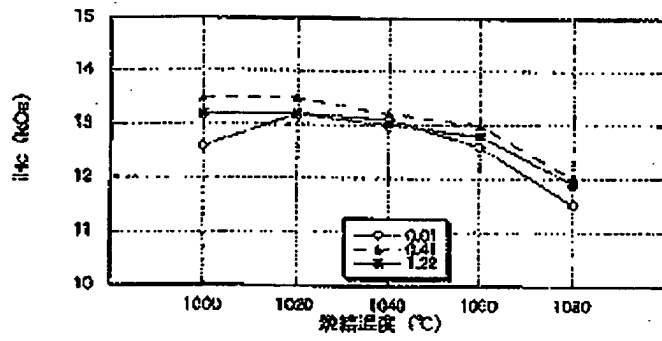
【図15】



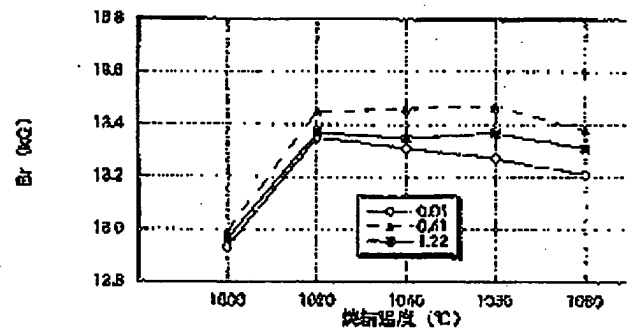
【図16】

【図17】

【図18】



【図19】



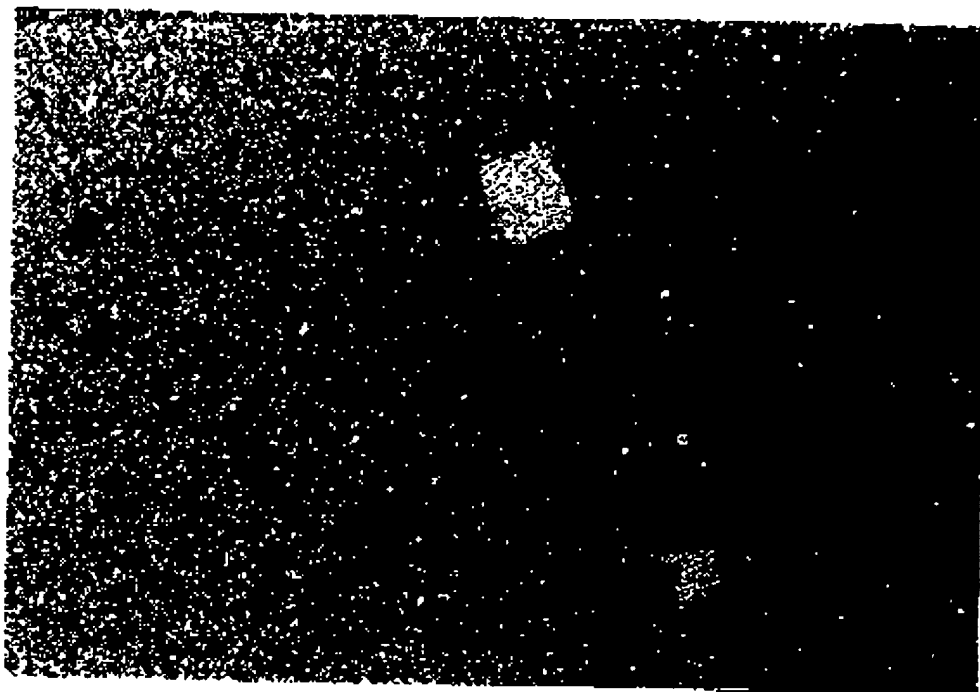
# BEST AVAILABLE COPY

(17)

特開2002-757

【図20】

(a)



(b)

